

AS

1/5/1 (Item 1 from file: 351)  
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012081311 \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1998-498222/199843  
XRAM Acc No: C98-150186  
XRPX Acc No: N98-389241

**Multi-filament high temperature superconductor wire - contains  
oxygen-permeable non-superconductive ceramic layer**  
Patent Assignee: ALCATEL ALSTHOM CIE GEN ELECTRICITE (COGE ); ALCATEL  
(COGE )

Inventor: DUPERRAY G; GRIVON F; HERRMANN P F  
Number of Countries: 028 Number of Patents: 007  
Patent Family:

| Patent No   | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| EP 867950   | A1   | 19980930 | EP 98400669 | A    | 19980323 | 199843 B |
| FR 2761516  | A1   | 19981002 | FR 973752   | A    | 19970327 | 199845   |
| NO 9801377  | A    | 19980928 | NO 981377   | A    | 19980326 | 199848   |
| CA 2231076  | A    | 19980927 | CA 2231076  | A    | 19980326 | 199910   |
| JP 11007846 | A    | 19990112 | JP 9880743  | A    | 19980327 | 199912   |
| JP 2992502  | B2   | 19991220 | JP 9880743  | A    | 19980327 | 200005   |
| US 6110873  | A    | 20000829 | US 9849081  | A    | 19980327 | 200043   |

Priority Applications (No Type Date): FR 973752 A 19970327

Patent Details:

| Patent No   | Kind | Lan | Pg | Main IPC    | Filing Notes                      |
|---|------|-----|----|-------------|-----------------------------------|
| EP 867950   | A1   | F   | 9  | H01L-039/14 |                                   |
| Designated States (Regional): AL AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI |      |     |    |             |                                   |
| LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI   |      |     |    |             |                                   |
| FR 2761516  | A1   |     |    | H01B-012/10 |                                   |
| NO 9801377  | A    |     |    | H01B-012/02 |                                   |
| CA 2231076  | A    |     |    | H01B-012/02 |                                   |
| JP 11007846   | A    |     | 7  | H01B-012/10 |                                   |
| JP 2992502  | B2   |     | 6  | H01B-013/00 | Previous Publ. patent JP 11007846 |
| US 6110873  | A    |     |    | H01L-039/24 |                                   |

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11007846 A**

(43) Date of publication of application: **12.01.99**

(51) Int. Cl.

**H01B 12/10**  
**C01G 1/00**  
**C01G 5/00**  
**C01G 29/00**  
**H01B 13/00**

(21) Application number: **10080743**

(22) Date of filing: **27.03.98**

(30) Priority: **27.03.97 FR 97 9703752**

(71) Applicant: **ALCATEL ALSTHOM CO**  
**GENERAL ELECTRICITE**

(72) Inventor: **DUPERRAY GERARD**  
**GRIVON FERNAND**  
**HERRMANN PETER FRIEDRICH**

**(54) DECOUPLING METHOD OF MATRIX HIGH  
CRITICAL TEMPERATURE SUPERCONDUCTOR  
MULTIFILAMENT STRAND USING SILVER AS  
MAIN COMPONENT AND MULTIFILAMENT  
STRAND OBTAINED THEREBY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve decoupling of a filament by covering a critical high temperature superconductor ceramic-made core with alloy using silver as a main component, and respectively covering its covering itself with an oxygen permeable nonsuperconductor ceramic layer and also this ceramic layer with alloy using silver as a main component.

SOLUTION: A first envelope mainly composed of silver is

formed of a foil mainly composed of silver and an oxygen permeable nonsuperconductor ceramic layer. In the monofilament stage, the first envelope is filled with powder changing to a high critical temperature superconductor material after a heat treatment, and an obtained billet is drawn out into a strand. In the first multifilament stage, this strand is cut, and a second envelope mainly composed of silver is filled with an obtained fraction, and a multifilament billet is obtained, and is drawn out into a strand. In the second multifilament stage, this strand is cut, and a new envelope mainly composed of silver is filled with the obtained fraction, and it is similarly drawn out into a strand.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-7846

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月12日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | F I                   |
|---------------------------|-------|-----------------------|
| H 0 1 B 12/10             | Z A A | H 0 1 B 12/10 Z A A   |
| C 0 1 G 1/00              |       | C 0 1 G 1/00 S        |
| 5/00                      | Z A A | 5/00 Z A A A          |
| 29/00                     | Z A A | 29/00 Z A A           |
| H 0 1 B 13/00             | 5 6 5 | H 0 1 B 13/00 5 6 5 D |

審査請求 有 請求項の数11 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-80743

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月27日

(31) 優先権主張番号 9 7 0 3 7 5 2

(32) 優先日 1997年 3月27日

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 391030332

アルカテル・アルストム・コンパニイ・ジ  
エネラル・デレクトリシテALCATEL ALSTHOM COM  
PAGNIE GENERALE D' E  
LECTRICITEフランス国、75008 パリ、リュ・ラ・ボ  
エテイ 54

(72) 発明者 ジエラルール・デュベレー

フランス国、91290・ラ・ノルビル、リ  
ユ・バステール・2

(74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外1名)

最終頁に続く

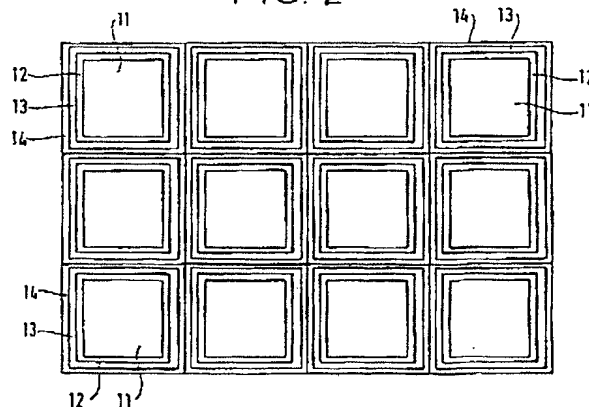
(54) 【発明の名称】 銀を主成分にしたマトリクス型高臨界温度超伝導体マルチフィラメントストランドのデカップリング方法とそれによって得られるマルチフィラメントストランド

(57) 【要約】

【課題】 銀を主成分とする臨界高温超伝導体マルチフィラメントストランドの管内粉末タイプの製造法を提供する。

【解決手段】 モノフィラメント段階の予備段階として、銀を主成分とする少なくとも一枚の箔と、酸素を透過する非超伝導体セラミック材料の少なくとも一つの層を有する複合多層材料が調製され、モノフィラメント段階中には、銀を主成分とする材料の第一の厚み層と第二の厚み層の間に複合多層材料の厚さが差し挟まれ、その結果、銀を主成分とする第一の被覆が形成される。

FIG. 2



る。

【0002】

【従来の技術】高臨界温度マルチフィラメント超伝導体ストランドの交流での使用は、誘導電流による損失を引き起こす。非常に小さいピッチで導線を撚り合わせ、フィラメントの直径を小さくすることによって、これらの損失を抑える方法が知られている。しかしながら、この方法は、フィラメントが抵抗性障壁によって電氣的に互いにデカップリングされている場合にしか有効でない。

【0003】「管内粉末」(Powder In Tube)テクノロジーによる高臨界温度マルチフィラメントストランドをつくりだす方法も知られている。この方法は、熱処理後に、超伝導材料に、特に高臨界温度セラミックタイプの超伝導材料に変化することができる粉末反応体でビレットを満たすというものである。

【0004】次に、このビレットは真空中で閉鎖され、引き伸ばされ、新しいビレットの中で束にされ、今度はこの新しいビレットが真空中で閉鎖され、引き伸ばされる。その結果得られるマルチフィラメントストランドは、同じ工程を受けることができ、表面積単位ごとの求められているフィラメント数が得られるまで、連続して行われる。

【0005】このようにして形成されたストランドは、たとえば圧延及び／または撚り合わせによって最終的な形に成形され、次に、粉末反応体の変換のために熱的に処理される。

【0006】ビレットを構成する材料は、引き伸ばしと圧延のさまざまな段階の工程を受けることができるように十分に可延性があり、不活性組成を有するか、または少なくとも、超伝導体相への粉末反応体の変換の熱処理のためにまったく影響をもたないものでなければならないことが知られている。ビレットの構成材料として銀を使用することも知られている。

【0007】しかしながら、銀は、高臨界温度超伝導体の作動温度において伝導性の高い材料である。このため、フィラメント間の電氣的デカップリングはほとんど存在しない。

【0008】1または2%で、PdまたはAuタイプの不純物によってAgをドーピングする方法が知られている。この技術によって、20Kで20のゲインを抵抗率に得ることができる。

【0009】しかしながら、Ag/Pd合金は高価であり、大量生産においては経済的に大きな欠点となる。

【0010】また、成分の少なくとも一つの酸化可能な金属合金でできた少なくとも一つの外側厚み層と、銀の内側厚み層を有する少なくとも一つの多層複合ビレットを作り出す方法が知られている。

【0011】このとき、金属合金の酸化可能な成分が、金属合金と銀との境界で拡散し、酸素または酸素化合物の存在によって、前記境界で絶縁酸化物を形成しなが

ら、酸化される。

【0012】このようにして、フィラメントのデカップリングは著しく改善される。しかし、この酸化物の障壁をつくりだすことによって酸素が消費され、前駆体が超伝導体相に適切に合成されるのを妨げる。

【0013】この問題を解決するために、絶縁障壁として、前駆体と同じ挙動をもつ化合物、すなわち、高臨界温度マルチフィラメントストランドの作動温度における超伝導率は低い、酸素を透過する化合物を使用する方法がすでに提案されている(SPA' 97、1997年3月6日-8日、XU' AN、中国に紹介されたY. B. HUANGとR. FLUKIGERの論文)。このような化合物として、たとえば、優れた超伝導体ではないBi<sub>2</sub>2O<sub>2</sub>または、AlやMgやTiの汚染によって変性したBi<sub>2</sub>212が知られている。Bi<sub>2</sub>212の場合には、たとえば、SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>またはCaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が形成され、それによって、Bi<sub>2</sub>212の超伝導体相を有するために必要な化学量論比をこわしてしまう。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的の一つは、前駆体を超伝導体相へ合成するために、非伝導層の優れた酸素透過性は保持したままで、フィラメントのデカップリングが著しく改善された長いマルチフィラメントストランドを得ることができるような、すでに提案されている先に記載のアプローチを利用した製造法を提案することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】このため、本発明は、銀を主成分にしたマトリクス型高臨界温度超伝導体マルチフィラメントストランドの管内粉末タイプの製造法に関するものである。

【0016】この方法において、モノフィラメント段階では、銀を主成分にした第一外囲器(エンベロープ)を、熱処理後に高臨界温度超伝導材料に変化することができる粉末反応体で満たす。

【0017】その結果得られるビレットは、一つのモノフィラメントストランドに引き伸ばされる。

【0018】マルチフィラメントの第一段階では、前記のモノフィラメントストランドが切断され、その結果得られる断片で銀を主成分にした第二外囲器が満たされ、そのようにしてマルチフィラメントビレットが形成され、今度はそのマルチフィラメントビレットが、一つのマルチフィラメントストランドに引き伸ばされる。

【0019】マルチフィラメントの第二段階は少なくとも一度行われ、該第二段階では、前記マルチフィラメントストランドが切断され、その結果得られる断片で、銀を主成分にした新しい外囲器が満たされ、そのようにしてマルチフィラメントビレットが形成され、今度はその新しいマルチフィラメントビレットが、一つの新しいマ

とも一回行われ、該段階においては、前記マルチフィラメントストランドが切断され、その結果得られる断片で、銀を主成分とする新しい外囲器を満たし、そのようにして、新しいマルチフィラメントビレットが形成され、今度は、新しいマルチフィラメントビレットが、新しいマルチフィラメントストランドに引き伸ばされる。

【0040】成形及び熱処理段階においてはそれぞれ、新しいマルチフィラメントストランドの成形が行われ、成形されたストランドの熱処理が行われる。

【0041】酸素の透過性を保持しながらもマルチフィラメントストランドのフィラメントのデカップリングを著しく改善するために、この方法は、以下の補足的段階を含んでいる。

【0042】モノフィラメント段階の予備段階として、銀を主成分とする少なくとも一枚の箔と、酸素を透過する少なくとも一つの非超伝導体セラミック材料層が調製され、さらにモノフィラメント段階においては、銀を主成分とする材料の第一及び第二の厚み層の間に複合多層材料を差し挟み、その結果、銀を主成分とする前記第一外囲器が形成される。

【0043】酸素を透過する非超伝導体セラミック材料の層は、その非超伝導性によって、フィラメントを互いに効果的にデカップリングするほとんど伝導性をもたない層を構成し、酸素を透過するセラミックであるので、このほとんど伝導性をもたない層を介して前駆体に必要な酸素の供給が可能になり、合成の熱処理の時に前駆体の超伝導層への完全な合成を得ることができる。

【0044】好適には、図に示されているように、銀を主成分とした第一外囲器と、モノフィラメントストランドと、銀を主成分とする第二外囲器と、マルチフィラメントストランドと、銀を主成分とする新しい外囲器と、新しいマルチフィラメントストランドの横断面は、できれば正方形または長方形の全体的形状をもつことが望ましいが、たとえば、円形または六角形のような他の形状もまた可能である。

【0045】複合多層材料を調製するために、熱処理後に、酸素を透過する非超伝導体セラミック材料に変化することができる粉末と重合体を混ぜ合わせる。混合は、重合体と粉末の均質混合物を得るために、使用される重合体の熔融温度程度の温度で行われる。

【0046】重合体と粉末の均質混合物とともに少なくとも一枚の銀箔が熱間圧縮される。そこでもまた、温度は、使用される重合体の熔融温度程度である。このようにして、銀の合金と、重合体と粉末の均質混合物との複合多層中間材料が得られる。

【0047】重合体を除去し、酸素を透過する非超伝導体セラミックへの粉末の合成を行い、酸素を透過する非超伝導体セラミックを銀箔に固着させるために、粉末の熔融温度程度の温度において、重合体と粉末の均質混合物と、銀の合金との複合多層材料が加熱される。

【0048】このようにして、複合多層材料が得られる。

【0049】図3Aから図3Cは、複合多層材料の実施例である。

【0050】図3Aは、銀箔1と、酸素を透過する非超伝導体セラミック層2を有する二重層材料を示している。

【0051】図3Bは、酸素を透過する非超伝導体セラミック2が二枚の銀箔1の間にはさまれるようなサンドイッチ型材料を示している。これは、銀を主成分とする二枚の箔の間で重合体と粉末の均質混合物が熱間圧縮されることによって得られる。この変形実施形態によって、二重層材料よりも厚みのある、酸素を透過する非超伝導体セラミック層を有することができる。

【0052】図3Cは、酸素を透過する非超伝導体セラミック層2が互いに接触する二つの二重層材料を示している。この技法によって、通常のサンドイッチ材料より厚みのある酸素を透過する非超伝導体セラミックの層3（重ね合わされた二つの層2）を有するサンドイッチ材料を得ることができる（図3B参照）。

【0053】銀を主成分とする材料の第一及び第二の厚み層の間に挿入するための複合二層材料の成形は、好適には、酸素を透過する非超伝導体セラミック層が圧縮されるように行われる。

【0054】通常のサンドイッチの場合には、中立線の引っ張られる側に生じる恐れのある亀裂は、中立線の反対側の圧縮においてセラミックで塞ぐことができる。

【0055】同様に、上記した技法によるサンドイッチ材料の場合には、スリップ平面の二層材料が引っ張られる側に生じる恐れのある亀裂は、スリップ平面の反対側の圧縮においてセラミックで塞ぐことができる。

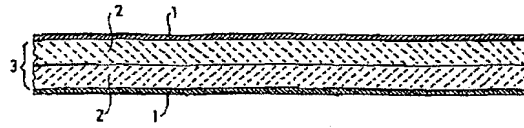
【0056】サンドイッチ材料の場合には、複合多層材料の先端が互いに覆われているときには、覆いとなるAg箔のデカップリングを行わなければならない。

【0057】重合体と粉末の均質混合物の層の厚さ、つまりしたがって酸素を透過する非超伝導体セラミックの最初の層の厚さは、方法の終わりに新しいマルチフィラメントストランドのフィラメントの周囲に求められる、酸素を透過する非超伝導体セラミックの厚さに応じて計算される。たとえば、方法の終わりにフィラメントの周りに酸素を透過する非超伝導体セラミックの1から2 $\mu$ mの厚さをもたせたい場合、また方法の終わりの新しいマルチフィラメントストランドのフィラメントとモノフィラメントの間で400の縮径率が選択される場合には、モノフィラメントにおいて、およそ400から800 $\mu$ mの酸素を透過する非超伝導体セラミックの最初の厚さを備えなければならない。

【0058】限定的でないある実施形態においては、粉末は、AlまたはMgまたはTiによって汚染されたBi2212を主成分とする。

【図3C】

FIG. 3C



---

フロントページの続き

(72)発明者 フエルナン・グリボン  
フランス国、91240・サン＝ミツシエール  
シユール＝オルジュ、リュ・ドウ・リエ  
3

(72)発明者 ベーテル・フリードリッヒ・ヘルマン  
フランス国、91410・コルブーズ、アンパ  
ス・デ・フレール・1